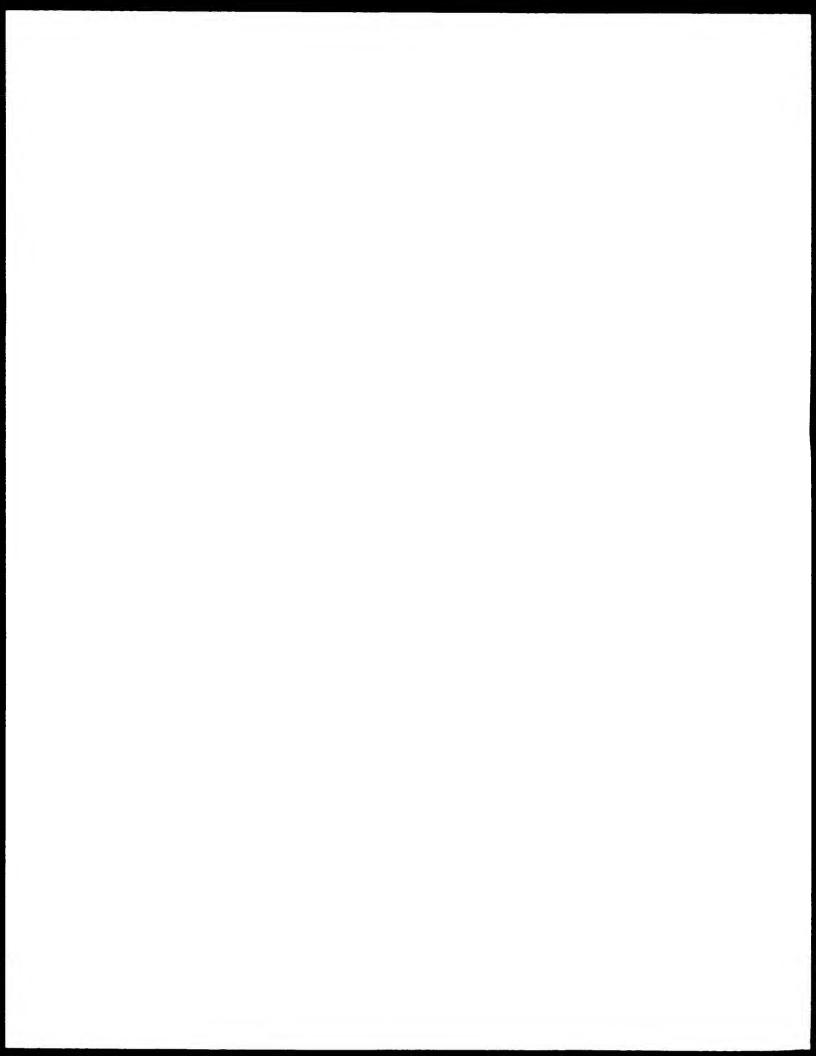
PATENT COOPERATION TF_ATY

	From the INTERNATIONAL BUREAU
PCT	To:
NOTIFICATION OF ELECTION (PCT Rule 61.2)	Assistant Commissioner for Patents United States Patent and Trademark Office Box PCT Washington, D.C.20231 ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE
Date of mailing: 21 October 1999 (21.10.99)	in its capacity as elected Office
International application No.: PCT-EP98/05469	Applicant's or agent's file reference: 0050/048320
international filing date: 28 August 1998 (28.08.98)	Priority date: 08 September 1997 (08.09.97)
Applicant: BRÖCKEL, Ulrich et al	
1. The designated Office is hereby notified of its election made. X In the demand filed with the International preliminar	ry Examining Authority on: 999 (13.02.99) national Bureau on:
The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	J. Zahra
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38



PCT

"TORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUI Internationales Büro



Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

A23K 3/03, A23L 3/3508, A23B 4/12, 4/023

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/12432

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

18. März 1999 (18.03.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/05469

- (22) Internationales Anmeldedatum: 28. August 1998 (28.08.98)
- (30) Prioritätsdaten:

197 39 319.5

8. September 1997 (08.09.97)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRÖCKEL, Ulrich [DE/DE]; Marcignystrasse 11, D-67251 Freinsheim (DE). KAESLER, Bruno [DE/DE]; Magdeburger Strasse 72, D-67071 Ludwigshafen (DE). GAUS, Günter [DE/DE]; Altrheinstrasse 5b, D-68647 Biblis (DE). MEYER, Joachim [DE/DE]; Kalmitstrasse 4, D-67133 Maxdorf (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CZ, HU, NO, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

48320 020323

- (54) Title: IMPREGNATED SALTS, A METHOD FOR PRODUCING SAID SALTS, AND THE USE OF THE SAME
- (54) Bezeichnung: GETRÄNKTE SALZE, EIN VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG
- (57) Abstract

The invention relates to impregnated salts, containing at least one salt of one or several organic carboxylic acids in which 0.5 to 30 wt. % of at least one organic carboxylic acid has been incorporated in relation to the carboxylic acid salt. The invention also relates to preservatives containing an impregnated salt and optionally, at least one carrier substance and/or formulation auxiliary agents. Said preservatives can be covered with a covering agent and/or a powdering agent. Finally, the invention relates to a method for producing the impregnated salts and the preservatives, and to the use of said salts and preservatives for treating foodstuffs and animal food, and for silage or for treating leather.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft getränkte Salze, enthaltend mindestens ein Salz einer oder mehrerer organischer Carbonsäuren, in das 0.5 bis 30 Gew.-% mindetens einer organischen Carbonsäure bezogen auf das Carbonsäuresalz eingelagert wurde. Konservierungsstoffe enthaltend ein getränktes Salz une gegebenenfalls mindestens einen Trägerstoff und/oder Formulierungshilfsstoffe, wobei die Konservierungsstoffe mit einem Abdeckmittel und/oder einem Puderungsmittel überzogen sein können. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der getränkten Salze und der Konservierungsstoffe, sowie die Verwendung der Salze und Konservierungsstoffe zur Behandlung von Lebens- und Futtermitteln, zur Anwendung in Silagen oder zur Lederbehandlung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss den PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Amienien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakci
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
вв	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugostawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
ВJ	Веліп	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	lT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
СН	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 99/12432



Getränkte Salze, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft getränkte Salze, enthaltend mindestens ein Salz einer oder mehrerer organischer Carbonsäuren, in das 0,5 bis 30 Gew.-% mindestens einer organischen Carbonsäure 10 bezogen auf das Carbonsäuresalz eingelagert wurde. Konservierungsstoffe enthaltend ein getränktes Salz und gegebenenfalls mindestens einen Trägerstoff und/oder Formulierungshilfsstoffe, wobei die Konservierungsstoffe mit einem Abdeckmittel und/oder einem Puderungsmittel überzogen sein können.

15

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der getränkten Salze und der Konservierungsstoffe, sowie die Verwendung der Salze und Konservierungsstoffe zur Behandlung von Lebens- und Futtermitteln, sowie zur Anwendung in Silagen.

20

Kurzkettige organische Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure finden in der Ansäuerung und Konservierung von Lebens- und Futtermitteln Anwendung. Nachteile dieser Säuren sind beispielsweise ihr flüssiger Aggregatzustand bei Raumtemperatur,

25 der aus dem niedrigen Dampfdruck resultierende scharfe, stechende Geruch und ihre Korrosivität.

Ferner sind die flüssigen organischen Säuren in konzentrierter Form nur durch erheblichen technischen Aufwand beispielsweise 30 in Futtermittel einzuarbeiten.

Aus der DE 28 33 727 A1 ist ein teilchenförmiges, fungizid wirkendes Material bekannt, das Propionsäure und ein Trägermaterial enthält. Mit diesem Material soll auch bei mehrtägiger 35 Inkubationsdauer die Zahl der Schimmelkolonien bei gelagerten landwirtschaftlichen Ernteprodukten nicht ansteigen. Es hat sich aber gezeigt, daß derartiges Material selbst nicht lagerstabil ist (Säureverlust) und die Höchstmenge an Propionsäure, die aufgebracht werden kann, stark vom verwendeten Trägermaterial 40 abhängt. Zudem treten mit diesem Material durch Verflüchtigung

Aus EP-A-0 590 856 und EP-A-0 608 975 sind Mischungen aus festen Carbonsäuresalzen und festen Carbonsäuren mit einem geringeren 45 pKs-Wert als die Carbonsäure in den vorgelegten, verwendeten Salzen bekannt. Durch Lösen dieser Mischung in Wasser werden die Carbonsäuren aus den Salzen in einer Verdrängungsreaktion durch

der Propionsäure unangenehme Gerüche auf.

WO 99/12432

die Carbonsäure mit dem niedrigeren pKs-Wert freigesetzt. Vorteilhafterweise sind die entstehenden neuen Salze mit der Carbonsäure mit dem niedrigeren pKs-Wert wasserunlöslich und fallen in der Lösung aus. Von Nachteil bei diesen Mischungen ist, daß immer 5 verschiedene Carbonsäuren mit unterschiedlichen pKs-Werten für die Herstellung der Konservierungsmittel verwendet werden müssen. Um sicherzustellen, daß aus den vorgelegten Carbonsäuresalzen die Carbonsäuren (beispielsweise aus CaPropionat) bei Lösung in Wasser vollständig freigesetzt werden, müssen die Carbonsäuren 10 mit den niedrigeren pKs-Wert (beispielsweise Maleinsäure) mindestens in äguimolaren Mengen bezogen auf die in den Säuren vorhandenen Carboxylgruppen zugesetzt werden. Dadurch ist der Wirkstoffgehalt der einzelnen Carbonsäure limitiert. Werden bei dieser Freisetzung unlösliche Carbonsäuresalze gebildet, so 15 müssen diese darüberhinaus in einer anschließenden Reaktion abgetrennt werden.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue Mittel zur Behandlung von Lebens- und Futtermitteln zur Verfügung zu stellen, die die oben genannten Nachteile nicht aufweisen und vom Anwender leicht und ohne Probleme unter die zu behandelnden Lebens- und Futtermittel gemischt werden können. Dabei stand die Herstellung in Form eines "festen Mittels" mit einem möglichst hohen Wirkstoffgehalt, das keine oder nur eine sehr geringe 25 Geruchsentwicklung zeigt, im Vordergrund. Das feste Endprodukt sollte gute Lager-, Fließ- und Verarbeitungseigenschaften aufweisen.

Diese Aufgabe wurde durch die erfindungsgemäßen getränkten Salze, 30 enthaltend mindestens ein Salz einer oder mehrerer organischer Carbonsäuren, das mit 0,5 bis 30 Gew.-% mindestens einer flüssigen Carbonsäure bezogen auf das Carbonsäuresalz getränkt wurde, gelöst.

35 Die Erfindung betrifft außerdem Konservierungsstoffe, enthaltend ein getränktes Salz der oben genannten Zusammensetzung. Zusätzlich können die Konservierungsstoffe vorteilhafterweise mindestens einen Trägerstoff und/oder Formulierungshilfsstoff enthalten und gegebenenfalls mit einem Abdeckmittel und/oder Puderungsmittel überzogen sein.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der getränkten Salze, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein Salz einer Carbonsäure oder eines Carbonsäuregemisches mit 45 mindestens einer flüssigen Carbonsäure bis zu einer Konzentration von 30 Gew.-% bezogen auf das Carbonsäuresalz getränkt wurde.

Außerdem betrifft die Erfindung die Herstellung von Konservierungsstoffen, enthaltend ein getränktes Salz der oben genannten Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß man getränkte Salze, enthaltend mindestens ein Salz einer oder mehrerer organischer 5 Carbonsäuren, das mit 0,5 bis 30 Gew.-% mindestens einer flüssigen Carbonsäure getränkt wurde, gegebenenfalls mit mindestens einem Trägerstoff und/oder mindestens einem Formulierungshilfsstoff vermischt und ohne oder unter Zugabe eines oder mehreren Bindemitteln agglomeriert und anschließend die Konservierungs-10 stoffe vorteilhafterweise mit einem Abdeckmittel, das bei Raumtemperatur (23°C) erstarrt, versieht, wobei das Abdeckmittel in solchem Maße zugegeben wird, daß die entstehenden Konservierungsstoffe gecoatet werden und gegebenenfalls eine weitere Odorierung durch beispielsweise die Zugabe von Riechstoffen erfolgt. Die so 15 hergestellten Konservierungsstoffe können zur Verbesserung der Rieselfähigkeit der Konservierungsstoffe zusätzlich noch vorteilhaft mit einem feindispersen Pudermittel überzogen werden.

Die erfindungsgemäßen getränkten Salze oder Konservierungsstoffe

20 haben den Vorteil, daß eine Reduzierung des stark stechenden
Säuregeruchs erreicht wird. Die getränkten Salze enthalten vorteilhafterweise einen Wirkstoffgehalt von 68 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 73 Gew.-%, besonders bevorzugt 70 bis 72 Gew.-%,
als Summe bezogen auf die Gesamtcarbonsäuremenge der im Salz ent25 haltenen und der zugesetzten Carbonsäure. Sowohl die erfindungsgemäßen getränkten Salze als auch die Konservierungsstoffe geben
den Säureanteil gut und schnell aus dem Feststoff ab und besitzen
eine gute Lager-, Fließ- und Verarbeitungseigenschaft.

30 Unter "flüssigen organischen Säuren", die zur Tränkung der Carbonsäuresalze geeignet sind, werden Säuren oder Säuregemische verstanden, die bei den Verarbeitungstemperaturen, vorzugsweise bis zu einer Temperatur von 40°C oder darunter, flüssig sind oder flüssig werden.

35

Vorteilhafterweise werden organische C₁-C₈-Mono- und/oder Di-Carbonsäuren und die Salze dieser C₁-C₈-Mono- und/oder Di-Carbonsäuren zur Herstellung der getränkten Salze oder zur Herstellung der Konservierungsstoffe verwendet. Als Salze sind die Alkali-,

40 Erdalkali- oder Ammoniumsalze geeignet. Bevorzugt werden Säuren wie Ameisen-, Essig- und/oder Propionsäure bzw. deren Ammonium-, Calcium-, Lithium-, Natrium-, Magnesium- und/oder Kaliumsalze verwendet. Vorteilhaft werden die Calcium-, Natrium- oder Ammoniumsalze verwendet. Prinzipiell sind aber auch andere Säuren die beispielsweise Aminosäuren, Hydroxycarbonsäuren, Oxosäuren oder Mineralsäuren wie HCL oder H₂SO₄ und deren Salze geeignet,

wobei Mineralsäuren weniger bevorzugt sind. Es können einzelne

Salze oder die Gemische unterschiedlicher Salze einer Carbonsäure oder mehrerer Carbonsäuren, die mit einer oder mehreren Säuren zur Herstellung der getränkten Salze getränkt wurden, verwendet werden. Vorteilhafterweise bestehen die getränkten Salze aus den

- 5 Salzen einer Carbonsäure, die mit der gleichen Carbonsäure getränkt wurde. Bevorzugt bestehen die getränkten Salze aus dem Salz einer Carbonsäure, das mit der gleichen Carbonsäure getränkt wurde. Besonders bevorzugt sind Salze der Ameisensäure und/oder Propionsäure, die mit Ameisensäure und/oder Propionsäure in mög-
- 10 lichst konzentrierter Form getränkt wurden, beispielsweise mit 99%iger Ameisensäure. Ganz besonders bevorzugt werden getränkte Salze, die aus den Salzen der Ameisensäure und Ameisensäure hergestellt wurden.
- 15 Die erfindungsgemäßen getränkten Salze zeigen in der Röntgenstrukturanalyse gegenüber normalen Carbonsäuresalzen eine weitere Bande.
- Die getränkten Salze können zur Verbesserung der Handhabbarkeit 20 vorteilhafterweise mit weiteren Stoffen beispielsweise mit einem Träger abgemischt werden und/oder mit einem Puderungsmittel abgepudert werden.
- Unter dem Begriff "Tränken" ist zu verstehen, daß mindestens eine 25 bei 40 °C oder oder unter dieser Temperatur flüssige Carbonsäure auf das vorgelegte oder die vorgelegten festen Carbonsäuresalze aufgebracht wird, so daß die flüssige Carbonsäure bzw. Carbonsäuren in die oder in den Salzkristall eindringt. Dies geschieht in der Regel unter leichter Erwärmung. Für das Tränken wird minde-
- 30 stens eine organische Carbonsäure mit bis zu 30 Gew.-% (= 30 Gewichtsanteilen) bezogen auf das Carbonsäure- bzw. die Carbonsäuresalze auf das Salz oder die Salze aufgebracht, bevorzugt wird die Carbonsäure bzw. die Carbonsäuren in einer Menge von 0,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 25 Gew.-%, ganze beson-
- 35 ders bevorzugt von 15 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Salzkomponente aufgebracht, so daß als Reaktionsprodukt eine Festsubstanz entsteht. Über 30 Gew.-% Säureanteil beginnen die Salzkristalle zu verkleben; zum Teil liegt neben den getränkten Salzen unter diesen Bedingungen freie Carbonsäure vor. Durch Zumischen eines
- 40 Trennmittel können diese verklebten Kristalle voneinander getrennt werden und die freie Carbonsäure durch das Trennmittel aufgenommen werden. Über 35 Gew.-% Säureanteil verkleben die Reaktionsprodukte so stark, das sich eine pastenartige Struktur infolge der freien Carbonsäure ergibt. Diese pastenartige Struktur
- 45 turen können beispielsweise in einem weiteren Arbeitsschritt durch Zugabe eines Trennmittels und Bearbeitung in beispielsweise einem Mischer zu einem Granulat verarbeitet werden. Da bei der

Zugabe über 30 Gew.-% freier Säure weitere Arbeitsschritte sowie größere Mengen eines Trennmittels erforderlich sind, sind diese Ausführungsformen aus wirtschaftlichen Gründen weniger bevorzugt. Prinzipiell können jedoch zur Verbesserung der Fließfähigkeit der getränkten Salze auch unterhalb von 30 Gew.-% Carbonsäure geringe Mengen eines Trennmittels zugegeben werden. Geeignete vorteilhafte Trennmittel sind beispielsweise Sipernate, Aerosile und/oder Tixosile.

10 Im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der getränkten Salze wird also mindestens ein Salz einer Carbonsäure oder eines Carbonsäuregemisches mit mindestens einer bei 40°C oder unter dieser Temperatur flüssigen Carbonsäure bis zu einer Konzentration von 30 Gew.-% bezogen auf das vorgelegte Carbonsäure15 salz bzw. die vorgelegten Carbonsäuresalze getränkt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der getränkten Salze kann auch mindestens eine Carbonsäure vorgelegt werden und mindestens ein Salz einer oder mehrerer organischen Carbonsäuren 20 zugegeben werden. Diese Art der Herstellung ist gegenüber der Vorlage des oder der Salze ungünstiger, so daß unter diesen Bedingungen beispielsweise bei der Herstellung in einem Mischer ein erhöhter Energieeintrag notwendig ist.

25 Vorteilhafterweise wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von getränkten Salzen bei einer Temperatur durchgeführt, die durch den Erstarrungspunkt der verwendeten Carbonsäure festgelegt wird. Das Verfahren wird in einem Temperaturbereich von 0 bis 60 °C, bevorzugt von 15 bis 50 °C, besonders bevorzugt von 30 20 bis 40 °C durchgeführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Salz noch ein Abdeckungsmittel und/oder Puderungsmittel auf der Kristalloberfläche auf. Die Kristallgröße der getränkten Salze 35 liegt vorzugsweise in einem Bereich unterhalb 2,5 mm, bevorzugt zwischen 10 µm und 2000 µm, ganz besonders bevorzugt zwischen 300 µm und 1500 µm.

Mischung ohne oder unter Zugabe von Bindemittel agglomeriert

WO 99/12432

werden. Auf diese Konservierungsstoffe kann anschließen noch ein bei 20°C wasserlösliches oder wasserquellbares Abdeckmittel und/oder ein feindisperses Pudermittel aufgetragen werden, so daß die erfindungsgemäßen Konservierungsstoffe eine Hülle aus einem 5 Abdeckmittel und/oder Pudermittel besitzen.

Als Träger können poröse, organische oder anorganische Trägermaterialien eingesetzt werden, deren Partikelgrößen zwischen 1 μ m und 1.000 μ m, vorzugsweise zwischen 5 μ m und 100 μ m liegen.

10

Für die Herstellung von derart rieselfähigen geruchsreduzierten Agglomeraten sind prinzipiell alle bekannten organischen bzw. anorganischen porös Träger geeignet, sofern sie säurebeständig sind. Beispiele sind Getreidekleien, Perlit, Tonmaterialien,

- 15 Silicate und Kieselsäuren, wobei den anorganischen Trägern der Vorzug zu geben ist, da deren Stoffeigenschaften besser kontrolliert werden können.
- Verwendbare weitere Träger sind beispielsweise Diatomeenerde,

 20 zerstoßener Sand, Ton, Nylonpulver, unlösliche Metalloxide oder
 unlösliche Metallsalze, Aerosil, Korund, gemahlenes Glas, Granit,
 Quarz oder Flint, Aluminiumphosphat, Kaolin, Bentonit, Zeolite,
 Calciumsilicat, Talkum, Titanoxid, Aktivkohle oder Knochenmehl.
- 25 Als Träger werden bevorzugt Getreidekleien, Silikate, Perlit oder Kieselsäuren in Anteilen zwischen 10 Gew.-% und 70 Gew.-%, vorzugsweise mit 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des getränkten Salzes, verwendet.
- 30 Als Bindemittel im erfindungsgemäßen Verfahren kommt Wasser und/oder synthetische oder natürliche Polymere beispielsweise Albumin, Casein, Sojaprotein, Stärke, synthetische Cellulosederivate wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxymethyl-, Hydroxyethyl- und/oder -propylcellulose, Polyethylen-
- 35 glykol, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Gelatine, Carrageen, Chitosan, Dextrin, Alginate, Agar-Agar, Gummi Arabicum, Traganth, Polyvinylalkohole oder Guar Gum oder deren Mischungen in Frage.
- 40 Als Abdeckmittel können wasserlösliche Polymere wie synthetische oder natürliche Polymere beispielsweise Gelatine, Carrageen, Alginate oder Polyvinylpyrrolidon, organische Säuren, deren Salze oder niedrig schmelzende anorganische Salze verwendet werden.
- 45 Als Abdeckmittel werden bevorzugt Polyethylenglykole, Polyvinyl-pyrrolidone oder organische Säuren und deren Salze von C_3 bis C_{14} , vorzugsweise C_3 bis C_6 , insbesondere Zitronensäure, Fumarsäure,

7

Bernsteinsäure, Adipinsäure, Benzoesäure und deren Salze oder Aminosäuren und deren Salze, verwendet.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Ver5 fahrens zur Herstellung der Konservierungsstoffe wird das Carbonsäuresalz in einem Mischer vorgelegt, mit der organischen Säure
getränkt gegebenenfalls ein Träger zugemischt und anschließend
mit dem Abdeckmittel in Gegenwart oder Abwesenheit eines Bindemittels agglomeriert und gecoatet.

10

Die getränkten Salze und/oder Trägerstoffpartikel werden mit dem Abdeckmittel gemischt, wobei das Abdeckmittel in der Regel aus einer hochkonzentrierten Lösung oder Schmelze von wasserlöslichen oder wasserquellbaren Substanzen besteht, die bei Raumtemperatur 15 (23°C) erstarren. Dieses Abdeckmittel wird bevorzugt im erwärmten Zustand auf die getränkten Salz- und/oder Trägerstoffpartikel aufgebracht und mit diesen gemischt. Dabei erstarrt das Abdeckmittel auf der Oberfläche der getränkten Salze und/oder Trägerpartikel. Durch geeignete Betriebsparameter des Mischers kommt es zur Agglomeration verschiedener Partikeln zu größeren Granulaten.

Die Größe der Granulate kann durch Verfahrensparameter beispielsweise beim Mischen oder bei der Wirbelbettgranulation, wie auch durch die Bindemittelmenge und -art oder auch durch nachherige 25 Siebung oder Mahlung eingestellt werden. Die Granulate haben bevorzugt einen mittleren Durchmesser kleiner 3 mm, insbesondere von 0,3-1,3 mm. Gegebenenfalls kann im Abdeckmittel, das zum Coaten und Agglomerieren dient, restliches Wasser vorhanden sein. Nach dem Agglomerationsvorgang oder direkt nach Herstellung der 30 getränkten Salze kann restliches Wasser durch einen Abpuderungsvorgang mit einem trockenen und feindispersen Puderungsmittel gebunden werden. Durch diesen Abpuderungsvorgang läßt sich auch ein späteres Verkleben der Agglomerate oder getränkten Salze verhindern und zusätzlich z.B. das Salz der verwendeten organischen 35 Säure (z.B. Natrium- oder Calciumformiat oder -propionat) auf das Agglomerat oder die Salze aufbringen. Ferner kann beim Abpuderungsschritt gegebenenfalls ein Riech- oder Geschmacksstoff beigesetzt werden, wie z.B. Vanillin, Tecuaroma, Citral oder Fructin, wodurch eine zusätzliche geruchsüberdeckende und z.B. 40 die Tierfutteraufnahme attraktivierende Wirkung erzielbar wird.

Bevorzugt eingesetzte Abdeckmittel wie Bindeflüssigkeiten sind wasserlösliche oder wasserquellbare Substanzen, die bei Raumtemperatur erstarren. Dadurch kann auf einen nachfolgenden Trocktungsschritt verzichtet werden, bei dem neben einem Lösungsmittel

WO 99/12432

30

oder dem zusätzlichen Wasser auch z.T. die organische Säure ausdampfen würde.

Besonders geeignete Abdeckmittel für den Agglomerationsprozeß und 5 das Coaten sind solche, die eine Erweichungstemperatur von über 30°C, vorzugsweise über 60°C aufweisen, um eine Verformung der Agglomerate bei höherer Lagertemperatur zu verhindern. Bevorzugt sind solche Abdeckmittel anzuwenden, die darüberhinaus der pH-Wert absenkenden Wirkung der adsorbierten organischen Säure nicht entgegenwirken oder diese gegebenenfalls noch unterstützen oder verstärken.

Als Abdeckmittel eignen sich beispielsweise hochkonzentrierte, erhitzte Zuckerlösungen oder Alkali/Erdalkali/-Formiat/-Acetat/-

- 15 Propionatlösungen. Durch den abschließenden Bepuderungsschritt kann deren Restwassergehalt aufgenommen werden. Niedrig schmelzende Polyethylenglykole wie z.B. PEG 4000, Schmelzen der Zitronensäure, der Adipinsäure, Fumarsäure oder Benzoesäure bzw. deren Salze, hochkonzentrierten Lösungen von Aminosäuren oder
- 20 Mischungen dieser Säuren eignen sich bevorzugt als Bindeflüssigkeiten. Man verwendet 0,5 bis 80 % Bindeflüssigkeit, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt jedoch 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Granulats.
- 25 Geeignete Puderungsmittel sind neben den porösen Trägermaterialien selbst feindisperse, gemahlene organische Säuren
 oder deren Salze, z.B. Na-Formiat, sowie anorganische Salze,
 Sipernate, Tixosile oder Aerosile. Von den Bepuderungsmitteln
 werden < 10 %, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5 Gew.-% zugegeben.

Im allgemeinen wird mindestens ein Salz einer oder mehrerer organischer Säuren in einem Mischer z.B. einem Eirich-Mischer vorgelegt und bei geringen Energieeinträgen mit mindestens einer organischen Säure getränkt. Man kann jedoch auch so verfahren,

- 35 daß die Flüssigkeit im Mischer vorgelegt wird und die Salze der Carbonsäuren zudosiert werden. In diesem Fall muß mit höheren Energieeinträgen gearbeitet werden.
- Darauf zu achten ist, eine gleichmäßige Tränkung sicherzustellen 40 und lokale Überfeuchtungen, die zur Klumpenbildung führen, zu vermeiden. Nach erfolgter Tränkung liegt im Mischer ein rieselfähiges Carbonsäuresalz in Form von festen Kristallen vor. Die Viskosität der anschließend gegebenenfalls zudosierten Bindemittelflüssigkeit sollte durch eine entsprechende Temperaturwahl
- 45 so eingestellt werden, daß sie unterhalb von 1.000 mPas, bevorzugt im Bereich < 100 mPas liegt, um bei der Verdüsung eine feine Tropfengrößenverteilung zu erreichen. Bedingt durch den Tempera-

WO 99/12432 PCT/EP98/05469

9

turunterschied zwischen erwärmter Bindeflüssigkeit und kühleren getränktem Salz erstarren bei dieser bevorzugten Ausführungsform die Bindeflüssigkeitstropfen anfänglich schnell. Im weiteren Verlauf des Agglomerationsprozesses steigt die Temperatur der 5 Schüttung durch den mechanischen und den thermischen Energieeintrag je nach Art der Bindeflüssigkeit um 10 bis 30°C an. Auf den bereits gebildeten Agglomeraten lagern sich weitere Bindeflüssigkeitstropfen an, die zum Teil miteinander koalisieren. Der Energieeintrag steigt während der Agglomeration an.

10

Abschließend kann mit dem Bepuderungsmittel, wie oben dargestellt, zusätzlich ein Odorierungsmittel zugegeben werden. Hierfür eignen sich prinzipiell eine Vielzahl von Riech- und Geschmacksstoffen, die je nach späterer Verwendung des Agglomerats ausgewählt werden können. Der Anteil dieser Riechstoffe kann < 1 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Granulat, betragen. Die so erzeugten Agglomerate sind staubarm, geruchsreduziert und ihr organischer Säureanteil ist leicht wasserlöslich.

20

Die erfindungsgemäßen getränkten Salze und/oder Konservierungsstoffe eignen sich zur Säurebehandlung oder zur Konservierung von Lebens- und Futtermitteln, zur Anwendung in Silagen oder zur Lederbehandlung. Unter Lebens- und Futtermittel sind insbesondere zu verstehen Gras, landwirtschaftliche Nutzpflanzen und/oder gemischte Tiernahrung und die zu ihrer Herstellung verwendeten Materialien wie Heu, Gerste, Weizen, Hafer, Roggen, Mais, Reis, Sojabohnen, Zuckerrohrrückstände, Zuckerrohr, Rapssamen, Erdnüsse, Sonnenblumensamen, Buchweizenspreu, Silage, Feuchtgetreide, Hülsen- oder Körnerfrüchte, aber auch Milchaustausch-, Flüssig-, Misch- und Mineralfutter, Fischsilagen oder Fisch-, Fleisch- oder Knochemmehl.

Die erfindungsgemäßen Konservierungsstoffe können noch andere 35 Additive enthalten, wie z.B. Mineralien, Vitamine, Antibiotika oder Protein-Zusatzstoffe. Insbesondere können in den Konservierungsstoffen weitere Zusätze mit fungizider oder bakterizider Eigenschaft wie Formalin, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Benzoesäure, Sorbinsäure oder Bisulfite enthalten sein.

40

Die erfindungsgemäßen getränkten Salze und/oder Konservierungsstoffe werden dem zu konservierenden Gut vorteilhafterweise in einer Menge von jeweils 0,1 kg bis 25 kg, bevorzugt von 0,5 kg bis 20 kg, besonders bevorzugt von 5 bis 15 kg pro Tonne Kon-45 servierungsgut zu gesetzt. Beispiele

(Gehalt der eingesetzten Ameisensäure = 99 %/Propionsäure = 99 %)

5 A. Ameisensäure

Beispiel 1

In einem Haushaltsmischer (Fa. Braun) wurden 100 g Na-Formiat vorgelegt und mit 15 Gew.-% Ameisensäure versetzt. Die Säure wurde unter leichtem Temperaturanstieg von 22°C auf 40°C aufgenommen. Das entstandene Produkt (= getränktes Salz) war rieselfähig und geruchsfrei.

15 Beispiel 2

In einem Haushaltsmischer wurden 100 g Ca-Formiat vorgelegt und mit 15 Gew.-% Ameisensäure versetzt. Das entstandene Produkt hatte einen leicht stechenden Geruch nach Ameisensäure und zeigte ein kohäsives Verhalten, das heißt das entstandene getränkte Salz war leicht feucht und nicht gut rieselfähig.

Beispiel 3

25

30

In einem Haushaltsmischer wurden 100 g K-Formiat vorgelegt und mit 10 Gew.-% Ameisensäure versetzt. Die Säure wurde unter leichtem Temperaturanstieg von 23°C auf 45°C aufgenommen. Das getränkte Salz hatte einen leicht stechenden Geruch und zeigte eine leichte Neigung zur Granulation.

B. Propionsaure

Beispiel 4

35

45

In einem Haushaltsmischer wurden 100 g Fumarsäure vorgelegt und mit 15 Gew.-% Propionsäure versetzt. Das Produkt war stark kohäsiv und hatte einen intensiven Geruch.

40 Beispiel 5

Analog den vorherigen Beispielen wurden in einem Haushaltsmischer 100 g Na-Formiat vorgelegt und mit 15 Gew.-% Propionsäure versetzt. Das Produkt ist stark kohäsiv und hat einen intensiven Geruch.

5

Beispiel 6

Zu 100 g in einem Haushaltsmischer vorgelegten Ca-Formiat wurden 15 Gew.-% Propionsäure gegeben. Die Säure wurde unter leichtem Temperaturanstieg aufgenommen. Das Produkt hatte einen intensiven Geruch und zeigte ein kohäsives Verhalten.

Beispiel 7

- In einem Haushaltsmischer wurden zu 100 g vorgelegtem Ca-Propionat 15 Gew.-% Propionsäure gegeben. Die Säure wurde wieder unter Temperaturanstieg von 23°C auf 29°C aufgenommen. Das Produkt ist rieselfähig und hat einen intensiven Geruch.
- 15 C. Herstellung der Konservierungsstoffe

Beispiel 8

In einem Eirich-Mischer (RO2) wurden 1000 g Na-Formiat vorgelegt und mit 15 Gew.-% Ameisensäure getränkt. Zu 1.000 g dieser Mischung werden als Bindeflüssigkeit 200 g Na-Formiat-Schmelze bei 80°C aus einem beheizten Vorlagebehälter über eine Zweistoffdüse in den Mischraum eingedüst. Die entstandenen Agglomerate werden mit 44 g Sipernat® (= hochdisperse Kieselsäure, Fa. Degussa) abgepudert. Das entstandene Produkt ist rieselfähig und geruchsfrei.

Beispiel 9

- In einem Eirich-Mischer wurden 1000 g Na-Formiat vorgelegt und mit 15 Gew.-% Ameisensäure getränkt. Zum Agglomerieren und Coaten werden als Bindeflüssigkeit 180 g einer konzentrierten Traubenzuckerlösung bei 80°C aus einem beheizten Vorlagebehälter über eine Zweistoffdüse in den Mischraum eingedüst. Die entstandenen Agglomerate werden mit 45 g Sipernat® und 12 g Citral abgepudert. Der Säuregehalt liegt dann bei 59,5 %. Die entstandenen Agglomerate sind gut rieselfähig.
- 40 Beispiel 10

Analog zu Beispiel 9 wurden im Eirich-Mischer 500 g Na-Formiat vorgelegt und mit 15 Gew.-% Ameisensäure getränkt. Anschließend wurden 500 g Perlit zugegeben. Als Bindeflüssigkeit werden 260 g Zitronensäureschmelze bei 170°C aus einem beheizten Vorlagebehälter über eine Zweistoffdüse in den Mischraum eingedüst. Die entstandenen Agglomerate werden 5

mit 44 g Sipernat[®] und 8 g Vanillin abgepudert. Der Gesamtsäuregehalt liegt bei 29,7 %. Die entstandenen Konservierungsstoffe sind gut rieselfähig und geruchsfrei. Analog zu den Beispielen 8 bis 10 ließen sich auch die in den Beispielen 1 bis 7 beschriebenen getränkten Salze in rieselfähige, geruchsreduzierte oder geruchsfreie Konservierungsstoffe überführen.

Die folgenden Beispiele 11 bis 14 zeigen beispielhaft Lager-10 stabilitätstests für ein getränktes Salz (NaFormiat mit 20 Gew.-% Ameisensäure getränkt), das mit verschiedenen Abdeckmittel und/oder Pudermittel behandelt wurde (siehe Tabelle 1). Teilmengen der getränkten Salze wurde in einem Taumelmischer gegeben und 10 min unter Zugabe der Additive (siehe Tabelle 1) weiter gemischt. Anschließend wurde ein 15 Stahlgefäß (Durchmesser ca. 40 mm) mit den Produkten bis 15 -20 mm unterhalb des Gefäßrandes gefüllt und in einem Trockenschrank bei 35°C unter Last (simuliert mit einem Metallstempel) gelagert, wobei die Last einer simulierten Lagerung 20 unter üblichen Lagerungsbedingungen entspricht, und zu den angegebenen Zeiten getestet. Aufgrund des geringen Durchmessers des Testgefäßes und der Lagerung unter Druck ist es für die Ermittlung ob ein Produkt frei fließend ist oder nicht erforderlich, daß man an das Gefäß klopft. Die im 25 Ausflußtest verwendeten Bezeichnungen, die die ermittelten Ergebnis der Versuche wiedergeben, haben die folgende Bedeutung: 1x leicht klopfen, 2x leicht klopfen und 1x klopfen = Produkt frei fließend 30 3x klopfen = Produkt zeigt Verbackungen, ist jedoch im wesentlichen frei fließend 4x klopfen, 5x klopfen und >5x klopfen = Produkt ist verbacken und im wesentlichen nicht mehr frei fließen

35

40

13

Tabelle 1: Lagerstabilität der getränkten Salze

5	Bei- spiel	Lagerzeit in Tagen	Additiv	Ausflußtest	Bemerkungen	
5			1% FK500LS ¹	1x klopfen	leicht verbacken, locker	
				2% FK500LS	1x klopfen	keine Verbackung
10			4% FK500LS	1x leicht klopfen	keine Verbackung	
10	11	7 d	1% Sip.50S ²	2x leicht klopfen	verbacken	
			2% Sip.50S	lx leicht klopfen	keine Verbackung, staubt	
15			4% Sip.50S	1x leicht klopfen	keine Verbackung, staubt	
			1% Aero- sil200 ³	3x klopfen	verbacken	
			2% Aero- sil200	2x klopfen	leicht verbacken	
20			3% Aero- sil200	1x klopfen	keine Verbackung	
			4% Aero- sil200	-		
25	12	12 14 d	5% Aero- sil200	2x klopfen	keine Verbackung, staubend	
			2% Aero- sil200 + 2% D17 ⁴	2x klopfen	keine Verbackung, stark staubend	
30			2% D17	1x klopfen	leichte Ver- backung, staubend	
			5% D17	1x klopfen	keine Verbackun- gen, staubend	

	Bei- spiel	Lagerzeit in Tagen	Additiv	Ausflußtest	Bemerkungen
5			2% R972 ⁵ + 2% Benzoe- säure	>5x klopfen	stark verbacken
			2% R972 + 2% Na-Ben- zoesäure	>5x klopfen	stark verbacken
10			2% R972 + 2% K-Sor- bat	>5x klopfen	stark verbacken
	13	7 d	4% R972	4x klopfen	verbacken
			2% R972 + 1% FK500LS	1x klopfen	keine Knollen
15			2% R972 + 2% FK500LS	1x klopfen	staubt, keine Knollen
			2% R972 + 2% Zeolith ⁶	5x klopfen	stark verbacken
20			2% R972 + 2% Sorbit	>5x klopfen	stark verbacken
20			1 Gew% Aerosil200	3x klopfen	verbacken
:			2 Gew% Aerosil200	2x klopfen	leicht verbacken
25			3 Gew% Aerosil200	1x klopfen	leicht verbacken
			4 Gew% Aerosil200	3x klopfen	nicht verbacken, staubend
			5 Gew% Aerosil200	3x klopfen	nicht verbacken, staubend
30	14	7	2 Gew% Maismehl	>5x klopfen	stark verbacken
			5 Gew% Maismehl	>5x klopfen	stark verbacken
35			2 Gew% D17	1x klopfen	leicht verbacken
			2 Gew% D17	1x klopfen	nicht verbacken, staubend
40	•		1 Gew% Aerosi1200 + 2% R972	lx klopfen	nicht verbacken
			2 Gew% Aerosil200 + 2% R972	1x klopfen	leicht verbacken, staubend

 $^{^{1}}$, 2 , 3 , 4 , 5 verschiedene Kieselsäuren der Fa. Degussa

⁶ Zeolith der Fa. Degussa

D. Ansäuerung von Nahrungsmitteln

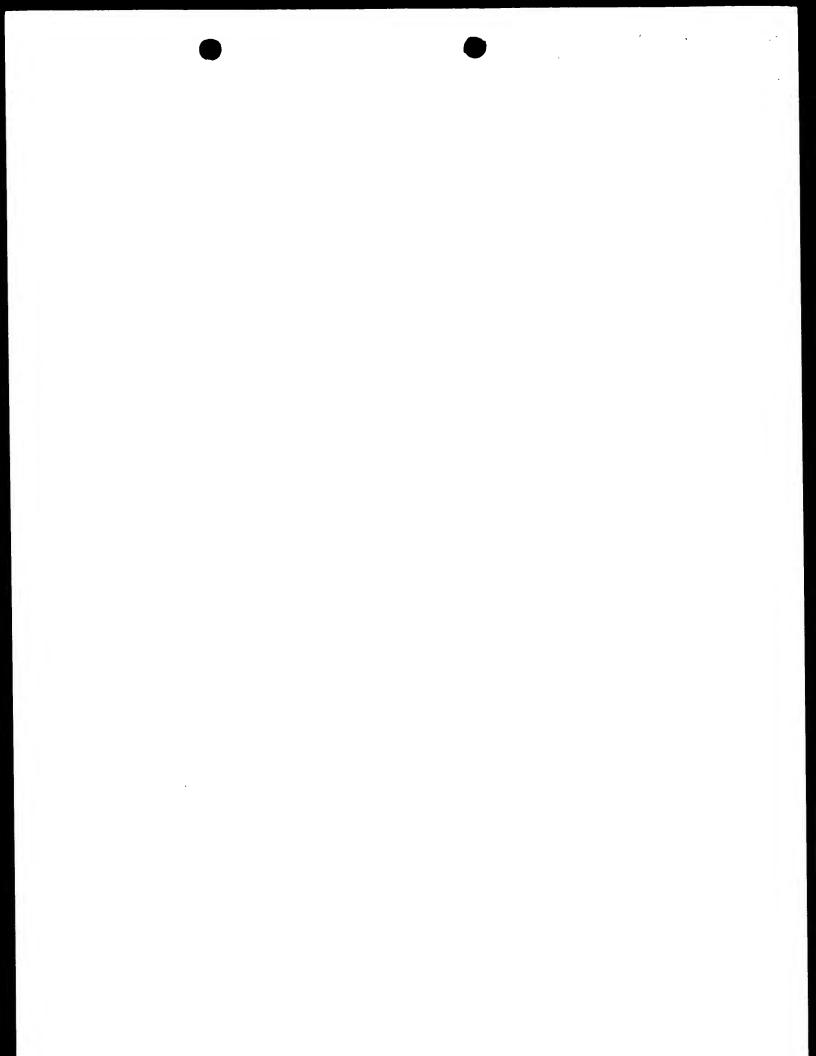
Beispiel 15

Ein "Ferkelprestarterfutter" wurde mit je 10 kg/to bzw. 20 kg/t eines getränkten Salzes (NaFormiat/15 Gew.-% Ameisensäure) behandelt. Der pH-Wert des Futters sank von 6,4 auf 5,5 bzw. 5,1.

Patentansprüche

- Getränkte Salze enthaltend mindestens ein Salz einer oder
 mehrerer organischer Carbonsäuren, das mit 0,5 bis 30 Gew.-% mindestens einer flüssigen Carbonsäure bezogen auf das Carbonsäuresalz getränkt wurde.
- 2. Getränkte Salze nach Anspruch 1, enthaltend mindestens ein Salz einer C_1 - C_8 -Mono- oder Di-Carbonsäuren, die mit mindestens einer C_1 - C_8 -Mono- oder Di-Carbonsäuren getränkt wurde.
- Getränkte Salze nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend mindestens ein Salz einer Carbonsäure ausgewählt aus der Gruppe Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure, das mit mindestens einer Carbonsäure ausgewählt aus der Gruppe Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure getränkt wurde.
- Getränkte Salze nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Car bonsäure in den Carbonsäuresalzen und die zur Tränkung der Salze verwendete Carbonsäure identisch ist.
- Getränkte Salze nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die getränkten Salze mindestens ein Salz einer oder mehrerer organischer Carbonsäuren ausgewählt aus der Gruppe der Ammonium-, Kalium-, Natrium-, Lithium-, Magnesium-oder Calciumsalze enthalten.
- 6. Konservierungsstoffe enthaltend ein getränktes Salz gemäß30 Anspruch 1.
 - 7. Konservierungsstoffe nach Anspruch 6, enthaltend zusätzlich einen Trägerstoff und/oder Formulierungshilfsstoffe.
- 35 8. Konservierungsstoffen nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einem bei 20 °C wasserlöslichen oder wasserquellbaren Abdeckmittel überzogen sind.
- Konservierungsstoffe nach den Ansprüchen 6 bis 8, dadurch
 gekennzeichnet, daß als Abdeckmittel wasserlösliche Polymere, organische Säuren, deren Salze oder niedrig schmelzende anorganische Salze verwendet werden.

- Konservierungsstoffe nach den Ansprüchen 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Abdeckmittel Polyethylenglykole, Polyvinylpyrrolidone oder organische Säuren und deren Salze von C3 bis C14, vorzugsweise C3 bis C6, insbesondere Zitronensäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Benzoesäure, Sorbinsäure und deren Salze oder Aminosäuren und deren Salze, verwendet werden.
- 11. Konservierungsstoffe nach den Ansprüchen 6 bis 10, dadurch
 10 gekennzeichnet, daß zusätzlich oder anstelle des Abdeckmittel ein Puderungsmittel auf der Oberfläche aufgebracht wird.
- 12. Verfahren zur Herstellung von getränkten Salzen gemäß
 Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein
 15 Salz einer Carbonsäure oder eines Carbonsäuregemisches mit mindestens einer flüssigen Carbonsäure bis zu einer Konzentration von 30 Gew.-% bezogen auf das Carbonsäuresalz tränkt.
- 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß
 20 mindestens eine Carbonsäure in einem Mischer vorgelegt wird und mindestens ein Salz einer Carbonsäure oder eines Carbonsäuregemisches zu dosiert wird.
- 14. Verfahren zur Herstellung von Konservierungsstoffen gemäß
 25 Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man getränkte Salze gemäß Anspruch 1 mit einem oder mehreren Trägerstoffen und/ oder Formulierungshilfsstoffen mischt und unter oder ohne Zugabe mindestens eines Bindemitttels agglomeriert.
- 30 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konservierungsstoffe mit einem bei 20°C wasserlöslichen oder wasserquellbaren Abdeckmittel überzieht und/oder gewünschtenfalls die Rieselfähigkeit der Konservierungsstoffe durch Abpudern mit einem feindispersen Pudermittel sichergestellt.
- 16. Verwendung der getränkten Salze gemäß Anspruch 1 oder der Konservierungsstoffe gemäß Anspruch 6 zur Säurebehandlung, zur Konservierung von Lebens- und Futtermitteln, zur Anwendung in Silagen oder zur Lederbehandlung.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

enal Application No PCT/EP 98/05469

A23B4/023

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A23K3/03 A23L3/3508 A23B4/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

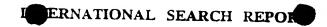
 $\begin{array}{ll} \text{Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)} \\ IPC~6~~A23K~~A23L~~A23B \end{array}$

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUM	DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.				
A	EP 0 219 997 A (BP CHEM INT LTD) 29 April 1987 see abstract see page 2, line 20 - line 22 see claim 5	1,6,16				
A	FR 2 368 228 A (LONZA AG) 19 May 1978 see page 1, line 13 - page 2, line 13 see claims	1-16				
A	WO 96 35337 A (NORSK HYDRO AS ;HJOERNEVIK LEIF (NO); JOHNSEN FREDDY (NO); PLOENES) 14 November 1996 see abstract see page 5, line 5 - page 6, line 25	1-7,16				

Further documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed in annex.
 Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filling date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed 	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention. "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone. "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 7 January 1999	Date of mailing of the International search report 02/02/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Boddaert, P



Inte onal Application No PCT/EP 98/05469

Category °	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
alegory 1	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 547 987 A (BLAND BOBBY J ET AL) 20 August 1996 see abstract see claims	1-16
A	US 4 199 606 A (BLAND BOBBY J) 22 April 1980 see abstract see column 1, line 54 - column 2, line 7	1-16
A	EP 0 590 856 A (BP CHEM INT LTD) 6 April 1994 cited in the application	
A	EP 0 608 975 A (BP CHEM INT LTD) 3 August 1994 cited in the application	

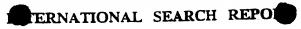
1

INTERNATIONA SEARCH REPORT

information on patent family members

Intr onal Application No PCT/EP 98/05469

	itent document I in search report		Publication date		atent family nember(s)	Publication date
EP	0219997	A	29-04-1987	AU CA GR IE JP JP JP US	582016 B 6361486 A 1289408 A 3000535 T 58895 B 1966134 C 6097950 B 62126938 A 4824686 A	09-03-1989 16-04-1987 24-09-1991 31-07-1991 01-12-1993 25-08-1995 07-12-1994 09-06-1987 25-04-1989
FR	2368228	Α	19-05-1978	CH AT DE AT	613607 A 351347 B 2624889 A 423676 A	15-10-1979 25-07-1979 03-03-1977 15-12-1978
WO	9635337	A	14-11-1996	NO AU BG CA CZ DE EP ES LT PL SK	951883 A 5781696 A 102089 A 2220672 A 9703506 A 825818 T 0825818 A 2114515 T 97176 A,B 323476 A 150497 A	13-11-1996 29-11-1996 31-07-1998 14-11-1996 18-03-1998 25-06-1998 04-03-1998 01-06-1998 25-03-1998 30-03-1998 08-04-1998
US	5547987	Α	20-08-1996	NONE		
US	4199606	A	22-04-1980	AR AU BR CA DE FR GB JP JP JP NL BE ZA	221220 A 518230 B 3852678 A 7805103 A 1131064 A 2833727 A 2403749 A 2005525 A,B 1118853 C 54064651 A 57008713 B 7808377 A,B, 869530 A 7805383 A	15-01-1981 17-09-1981 07-02-1980 02-05-1979 07-09-1982 05-04-1979 25-04-1979 25-04-1979 28-10-1982 24-05-1979 17-02-1982 26-03-1979 01-12-1978 26-09-1979
EP	0590856	Α	06-04-1994	CA DE DE DK ES JP US	2107163 A 69305714 D 69305714 T 590856 T 2093934 T 6192166 A 5380939 A	31-03-1994 05-12-1996 20-03-1997 24-03-1997 01-01-1997 12-07-1994 10-01-1995
EP	0608975	A	03-08-1994	DE DE DK ES GR JP	69401967 D 69401967 T 608975 T 2098865 T 3022802 T 6234697 A	17-04-1997 26-06-1997 21-04-1997 01-05-1997 30-06-1997 23-08-1994



information on patent family members

Intri Ional Application No PCT/EP 98/05469

Pa cited	itent document in search repor	t	Publication date	Pa n	atent family nember(s)	Publication date	,
 EP	0608975	Α		US	5371287 A	06-12-1994	
							ļ

'INTERNATIONALER RECERCHENBERICHT

onales Aktenzeichen PCT/EP 98/05469

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 A23K3/03 A23L3/3508 A23B4/12

A23B4/023

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 A23K A23L A23B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 219 997 A (BP CHEM INT LTD) 29. April 1987 siehe Zusammenfassung siehe Seite 2, Zeile 20 - Zeile 22 siehe Anspruch 5	1,6,16
A	FR 2 368 228 A (LONZA AG) 19. Mai 1978 siehe Seite 1, Zeile 13 - Seite 2, Zeile 13 siehe Ansprüche	1-16
A	WO 96 35337 A (NORSK HYDRO AS ;HJOERNEVIK LEIF (NO); JOHNSEN FREDDY (NO); PLOENES) 14. November 1996 siehe Zusammenfassung siehe Seite 5, Zeile 5 - Seite 6, Zeile 25	1-7,16

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie			
Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	"T" Spatere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum			
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	oder dem Priontätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erlindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden			
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder inach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	Theorie angegeben ist			
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erlindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erlindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden			
anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem intemationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeufung; die beanspruchte Erfindur kann nicht als auf erfinderischer T\u00e4tigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung f\u00fcr einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derse\u00e4ben Patentfamilie ist			
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts			
7. Januar 1999	02/02/1999 .			
Name und Postanschnft der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmachtigter Bediensteter			
Europáisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Boddaert, P			

INTERNATIO LER RECHERCHENBERICHT



PCT/EP 98/05469

	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommende	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 547 987 A (BLAND BOBBY J ET AL) 20. August 1996 siehe Zusammenfassung siehe Ansprüche	1-16
A	US 4 199 606 A (BLAND BOBBY J) 22. April 1980 siehe Zusammenfassung siehe Spalte 1, Zeile 54 - Spalte 2, Zeile 7	1-16
A	EP 0 590 856 A (BP CHEM INT LTD) 6. April 1994 in der Anmeldung erwähnt	
Α	EP 0 608 975 A (BP CHEM INT LTD) 3. August 1994 in der Anmeldung erwähnt	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichu. Jun, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte nales Aktenzeichen PCT/EP 98/05469

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		tglied(er) der atentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0	219997	A	29-04-1987	AU CA GR IE JP JP JP US	582016 B 6361486 A 1289408 A 3000535 T 58895 B 1966134 C 6097950 B 62126938 A 4824686 A	09-03-1989 16-04-1987 24-09-1991 31-07-1991 01-12-1993 25-08-1995 07-12-1994 09-06-1987 25-04-1989
FR 2	368228	Α	19-05-1978	CH AT DE AT	613607 A 351347 B 2624889 A 423676 A	15-10-1979 25-07-1979 03-03-1977 15-12-1978
WO 9	9635337	A	14-11-1996	NO AU BG CA CZ DE EP ES LT PL SK	951883 A 5781696 A 102089 A 2220672 A 9703506 A 825818 T 0825818 A 2114515 T 97176 A,B 323476 A 150497 A	13-11-1996 29-11-1996 31-07-1998 14-11-1996 18-03-1998 25-06-1998 04-03-1998 01-06-1998 25-03-1998 30-03-1998 08-04-1998
US 5	5547987	Α	20-08-1996	KEIN	iE	
US 4	1199606	Α	22-04-1980	AR AU BR CA DE FR GB JP JP JP NL BE ZA	221220 A 518230 B 3852678 A 7805103 A 1131064 A 2833727 A 2403749 A 2005525 A,B 1118853 C 54064651 A 57008713 B 7808377 A,B, 869530 A 7805383 A	15-01-1981 17-09-1981 07-02-1980 02-05-1979 07-09-1982 05-04-1979 20-04-1979 25-04-1979 28-10-1982 24-05-1979 17-02-1982 26-03-1979 01-12-1978 26-09-1979
EP (0590856	A	06-04-1994	CA DE DE DK ES JP US	2107163 A 69305714 D 69305714 T 590856 T 2093934 T 6192166 A 5380939 A	31-03-1994 05-12-1996 20-03-1997 24-03-1997 01-01-1997 12-07-1994 10-01-1995
EP (0608975	А	03-08-1994	DE DE DK ES GR JP	69401967 D 69401967 T 608975 T 2098865 T 3022802 T 6234697 A	17-04-1997 26-06-1997 21-04-1997 01-05-1997 30-06-1997 23-08-1994

INTERNATIONA R RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichu juri, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte nales Aktenzeichen

Veröffentlichung

PCT/EP 98/05469 Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Datum der Mitglied(er) der Patentfamilie Datum der Veröffentlichung

EP 0608975 US 5371287 A 06-12-1994

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM **GEBIET DES PATENTWESENS**

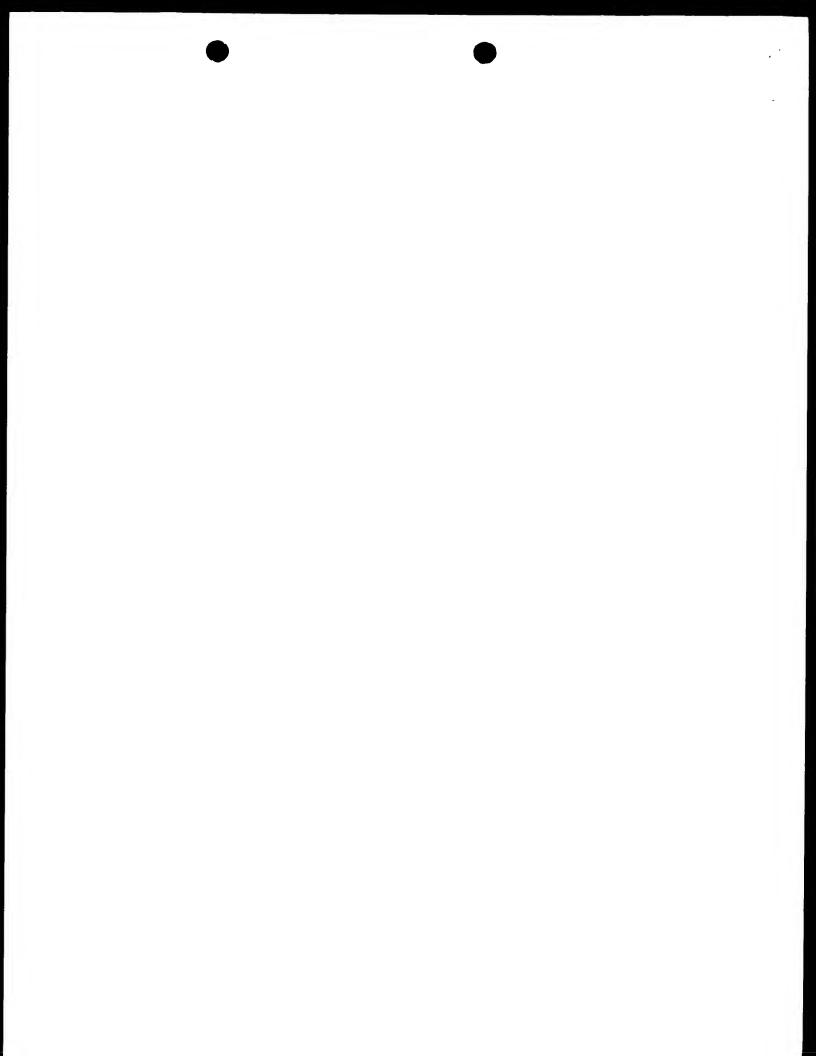
PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeiche	n des Anmelders oder Anwalts	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteil vorläufigen	ung über die Übersendung Prüfungsbericht (Formblatt	des internationalen PCT/IPEA/416)		
Internationales Aktenzeichen		Internationales Anmeldedatum(7	ag/Monat/Jahr)	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag)			
PCT/EP98/05469		28/08/1998		08/09/1997			
Internationa A23K3/03		nationale Klassifikation und IPK					
Anmelder	TITALOFOFIL COLLAST at	al					
BASE AK	TIENGESELLSCHAFT et	al.					
1. Diese Behör	r internationale vorläufige Pro de erstellt und wird dem Ann	üfungsbericht wurde von der mi nelder gemäß Artikel 36 übermi	t der internatio ttelt.	onale vorläufigen Prüfun	g beauftragte		
2. Diese	r BERICHT umfaßt insgesam	nt 5 Blätter einschließlich diese	s Deckblatts.				
11	nd/oder Zeichnungen, die ge	ANLAGEN bei; dabei handelt o ändert wurden und diesem Ber ichtigungen (siehe Regel 70.16	icht zugrunde	liegen, und/oder Blätter	mit vor dieser		
Diese	Anlagen umfassen insgesar	nt Blätter.					
3. Diese	r Bericht enthält Angaben zu						
1	☐ Grundlage des Berich	ts					
	☐ Priorität	Out that a file of the set of the	adariaaha Täti	akoit und aswarbliche A	nwandharkait		
111		Gutachtens über Neuheit, erfi	ndensche rau	gkelt and gewerbliche A	iliweliubarkeit		
V	 Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung 						
VI	Bestimmte angeführte						
VII	_						
VIII	VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung						
Datum der Einreichung des Antrags		Datur	n der Fertigstelli	ung dieses Berichts			
13/02/19	99		1 5. 06.99				
1	Postanschrift der mit der internat auftragten Behörde:	ionalen vorläufigen Bevo	lmächtigter Bed	iensteter	A PRODUES AN ICITIAN OF THE PROPERTY OF THE PR		
	Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. (+49-89) 2399-0 Tx: 5236		Krajewski, D				
	Eav: (+49-00) 2000 0 1X: 0200		T No. (40.00) 0300				

Tel. Nr. (+49-89) 2399



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER **PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/05469

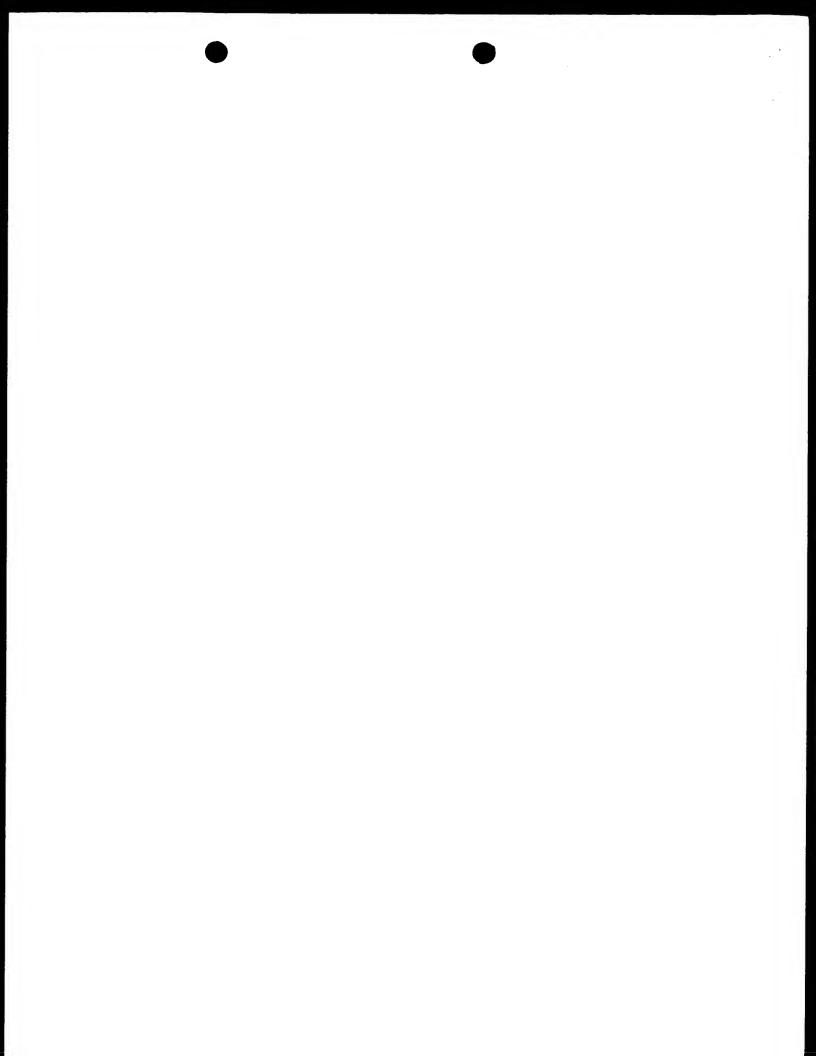
I. Gr	undlage	des	Berichts
-------	---------	-----	----------

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach

	Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.):										
	Beschreibung, Seiten:										
	1-15 urspri		ursprüngliche	üngliche Fassung							
	Patentansprüche, Nr.:										
	1-16 ursprünglich		ursprüngliche	Fassu	ıng						
2.	Aufg	grund der Änderung	gen sind folgen	đe Un	terlagen forto	gefallen:					
		Beschreibung,	Seiten:								
		Ansprüche,	Nr.:								
		Zeichnungen,	Blatt:								
3.	Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):										
		aige zusätzliche Be							.	T24:l. = 14	
V.	7. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung										
1.	Fes	tstellung									
	Neu	uheit (N)		Ja: Nein:	Ansprüche Ansprüche	1 - 16					
	Erfi	nderische Tätigkeit	t (ET)	Ja: Nein:	Ansprüche Ansprüche	1 - 16					
	Gev	werbliche Anwendt		Ja: Nein:	Ansprüche Ansprüche	1 - 16					

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt



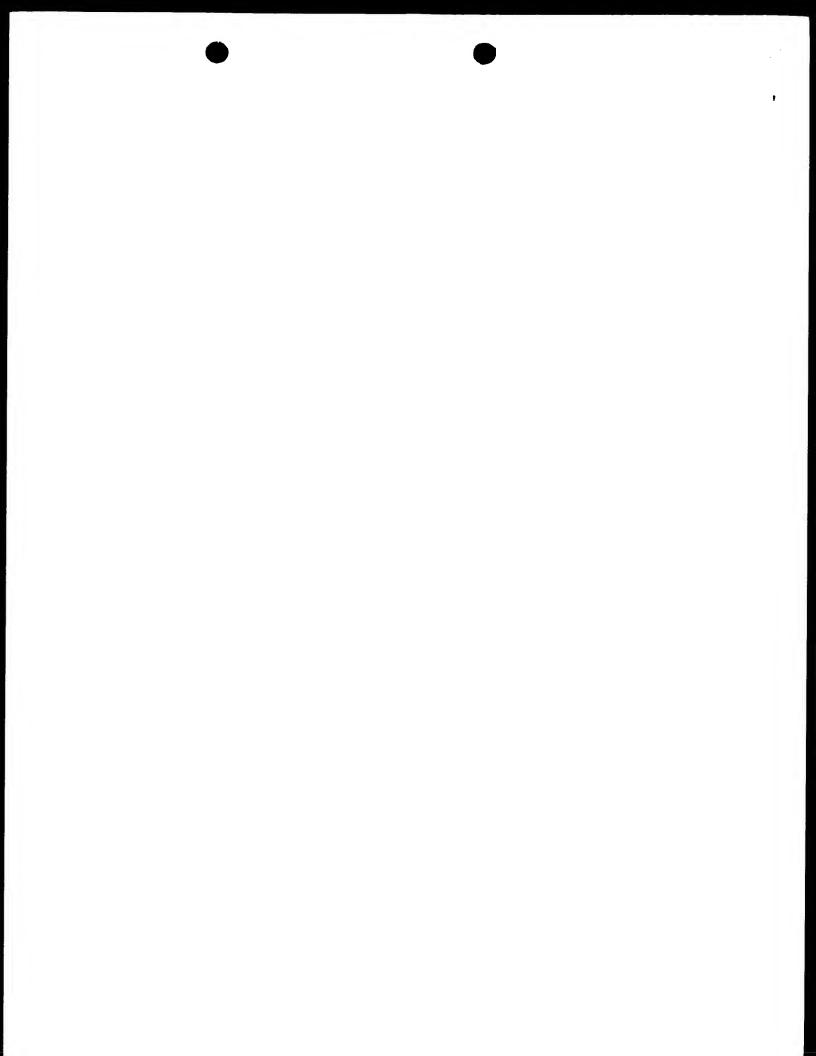
INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/05469

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:

siehe Beiblatt



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT

Ad V.:

1. Neuheit

Der Gegenstand der Ansprüche 1 - 16 erfüllt die Erfordernisse des Artikels 33(2) PCT.

WO 96/35337 beschreibt u. a. Doppelsalze bestehend aus Kalium-, Natrium-, oder Ammoniumformiat und Ameisensäure in äquimolarem Verhältnis. Der Anteil der Säure ist somit gleich oder höher als 50% (siehe Ansprüche, Tabelle 1a). Die Salze werden als Futtermittelzusätze verwendet.

US-A-5 547 987 beschreibt Mischungen bestehend aus Mischungen von Buttersäure und Propionsäure worin 75-100mol% der Säuren als Ammoniumsalze vorliegen (Spalte 2, Zeilen 30 - 48). Es wird explizit eine wäßrige Mischung beschrieben sowie die Mischung enthaltend einen Trägerstoff (Ansprüche 7 - 10).

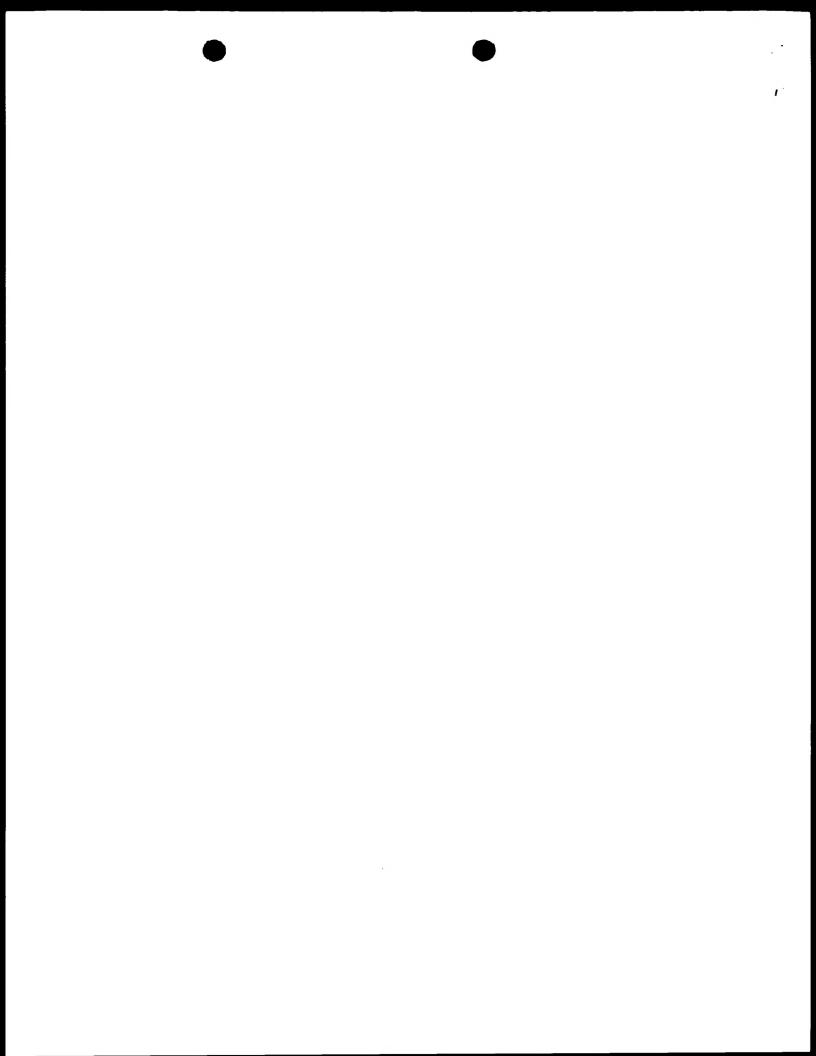
EP-A-0 590 856 und EP-A-0 608 975 (in der Beschreibung zitiert) offenbaren Mischungen von festen Carbonsäuresalzen und festen Carbonsäuren.

Die erfindungsgemäßen Salze gemäß Anspruch 1 sind im Stand der Technik nicht offenbart. Durch das Tränken dringt die Säure in den Salzkristall ein (Seite 4, Z. 24 - 37). Dieser Kristall ist von den normalen Carbonsäuresalzen durch Röntgenstrukturanalyse unterscheidbar (Seite 4, Z. 15 - 17), . Der Konservierungsstoff gemäß Anspruch 6, die Verfahren zur Herstellung und die Verwendung sowie die Gegenstände der abhängigen Ansprüche sind somit ebenfalls neu.

2. Erfinderische Tätigkeit

Der Gegenstand der Ansprüche 1 - 16 erfüllt die Erfordernisse des Artikels 33(3) PCT.

Die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe, das erfindungsgemäße getränkte Salz, zur der Bereitstellung eines neuen festen Mittels bestehend aus einem Carbonsäuresalz und einer flüssigen Carbonsäure für die Behandlung von Futterund Lebensmitteln, ergibt sich für den Fachmann nicht in naheliegender Weise aus dem Stand der Technik. Der Gegenstand des Anspruchs 1, sowie die Herstellung und Verwendung des erfindungsgemäßen Salzes wie auch die

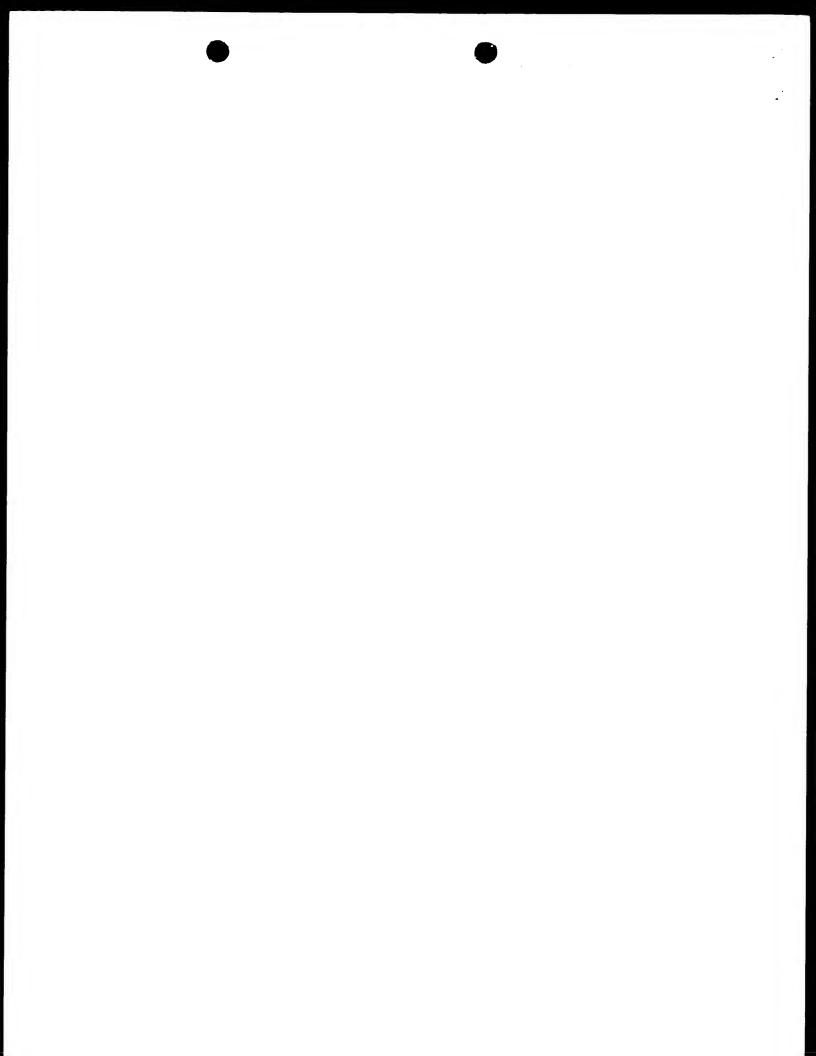


Gegenstände der abhängigen Ansprüche beruhen deshalb auf einer erfinderischen Tätigkeit.

Industrielle Anwendbarkeit
 Der Gegenstand der Ansprüche 1 - 16 erfüllt die Erfordernisse des Artikels 33(4)
 PCT.

Ad VII.:

 Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in dem Dokument WO 96/35337 offenbarte einschlägige Stand der Technik noch dieses Dokument angegeben.



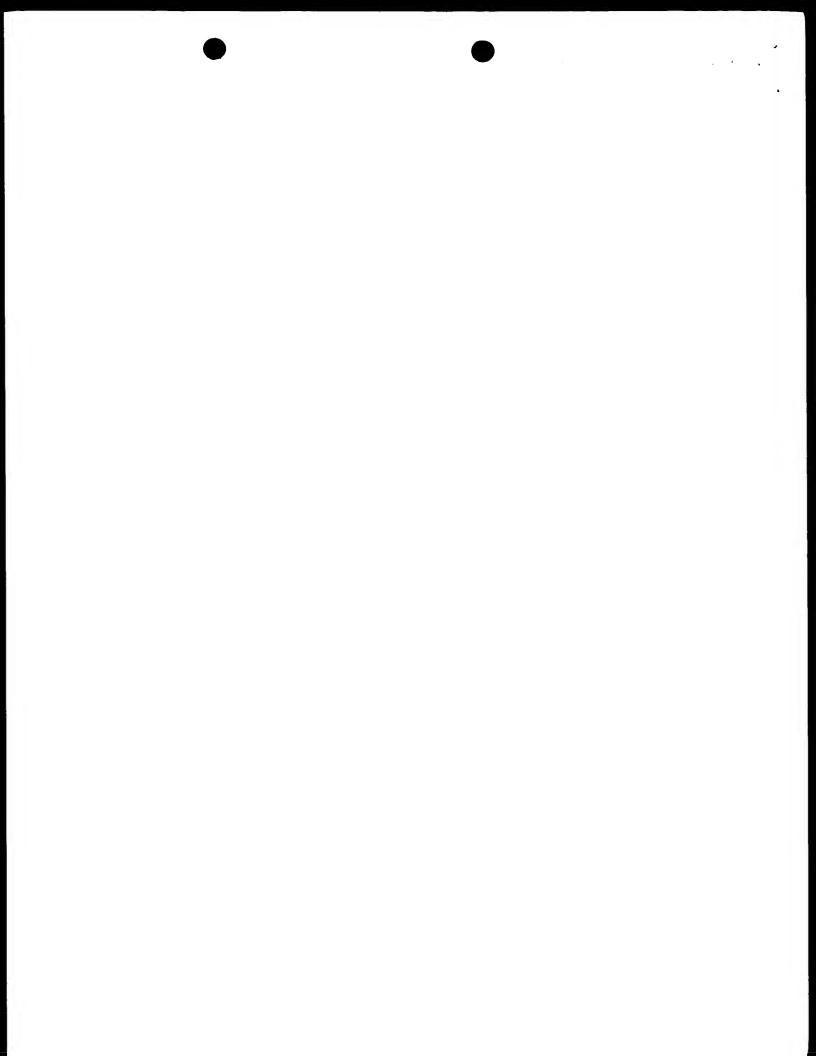
VERTRAG ÜBERGE INTERNATIONALE ZUSAMMERRBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts		er die Übermittlung des internationalen s (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit
0050/048320	VORGEHEN zutreffend, nachste	
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)
PCT/EP 98/05469	28/08/1998	08/09/1997
Anmelder		
BASF AKTIENGESELLSCHAFT et	al.	
Dieser internationale Recherchenbericht wurd Artikel 18 übermittelt, Eine Kopie wird dem Int	e von der Internationalen Recherchenbehörd	e erstellt und wird dem Anmelder gemäß
Attitude to about mitted, Earle Ropie wird dem inte	emationalem Baro aberimaen.	
Dieser internationale Recherchenbericht umfa		
Darüber hinaus liegt ıhm jeweils ei	ne Kopie der in diesem Bericht genannten Ur	nterlagen zum Stand der Technik bei.
Bestimmte Ansprüche haben sic	ch als nichtrecherchierbar erwiesen (siehe	Feld I)
	maio memorana armasan (alana	1 614 1/.
2. Mangelnde Einheitlichkeit der Er	r findung (siehe Feld II).	
		Aminosäuresequenz offenbart; die internationale
	ge des Sequenzprotokolls durchgeführt,	in a maintain ann an a
	sammen mit der internationalen Anmeldung e im Anmelder getrennt von der internationalen	
		daß der Inhalt des Protokolls nicht über den
	Offenbarungsgehalt der internationalen Ani	meldung in der eingereichten Fassung hinausgeht.
das vo	on der Internationalen Recherchenhehörde in	die ordnungsgemäße Form übertragen wurde.
uas vo	on del internationalem recherchembenoide in	die ordnungsgemabe i omi übertragen wurde.
4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindu	ang	
X wird de	er vom Anmelder eingereichte Wortlaut geneh	nmigt.
wurde	der Wortlaut von der Behörde wie folgt festge	esetzt.
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung		
X wird de	er vom Anmelder eingereichte Wortlaut geneh	nmigt.
	der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der Feld III	angegebenen Fassung von dieser Behörde Recherchenbehörde innerhalb eines Monats nach
		Recherchenberiorde imermalb eines Monats nach Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.
6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist	mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen	1:
	m Anmelder vorgeschlagen	keine der Abb.
weil de	er Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschl	agen hat.
weil die	ese Abbildung die Erfindung besser kennzeich	hnet.
L		



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internation Aktenzeichen PCT/EP 98/05469

a. Klassifizierung des anmeldungsgegenstandes IPK 6 A23K3/03 A23L3/3508

A23B4/12

A23B4/023

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

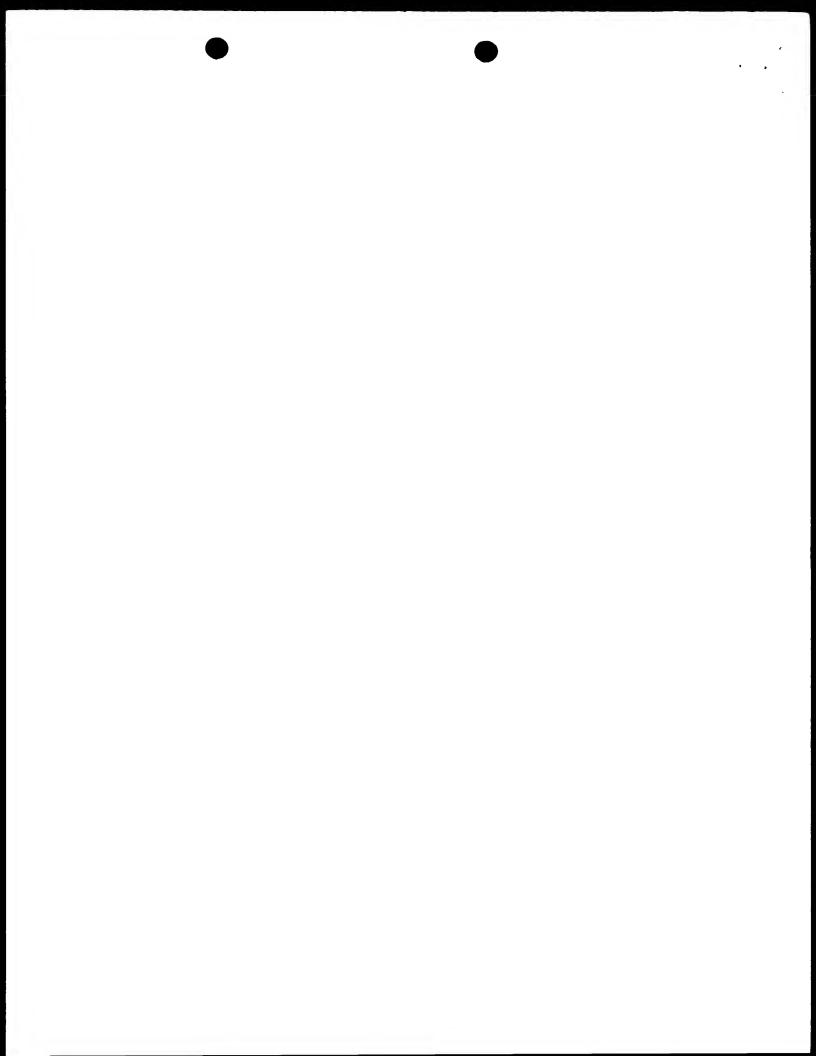
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 A23K A23L A23B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprufstoff gehörende Veroffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Fategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr Anspruch Nr
A	EP 0 219 997 A (BP CHEM INT LTD) 29. April 1987 siehe Zusammenfassung siehe Seite 2, Zeile 20 - Zeile 22 siehe Anspruch 5	1,6,16
А	FR 2 368 228 A (LONZA AG) 19. Mai 1978 siehe Seite 1, Zeile 13 - Seite 2, Zeile 13 siehe Ansprüche	1-16
Α	WO 96 35337 A (NORSK HYDRO AS ;HJOERNEVIK LEIF (NO); JOHNSEN FREDDY (NO); PLOENES) 14. November 1996 siehe Zusammenfassung siehe Seite 5, Zeile 5 - Seite 6, Zeile 25 	1-7,16

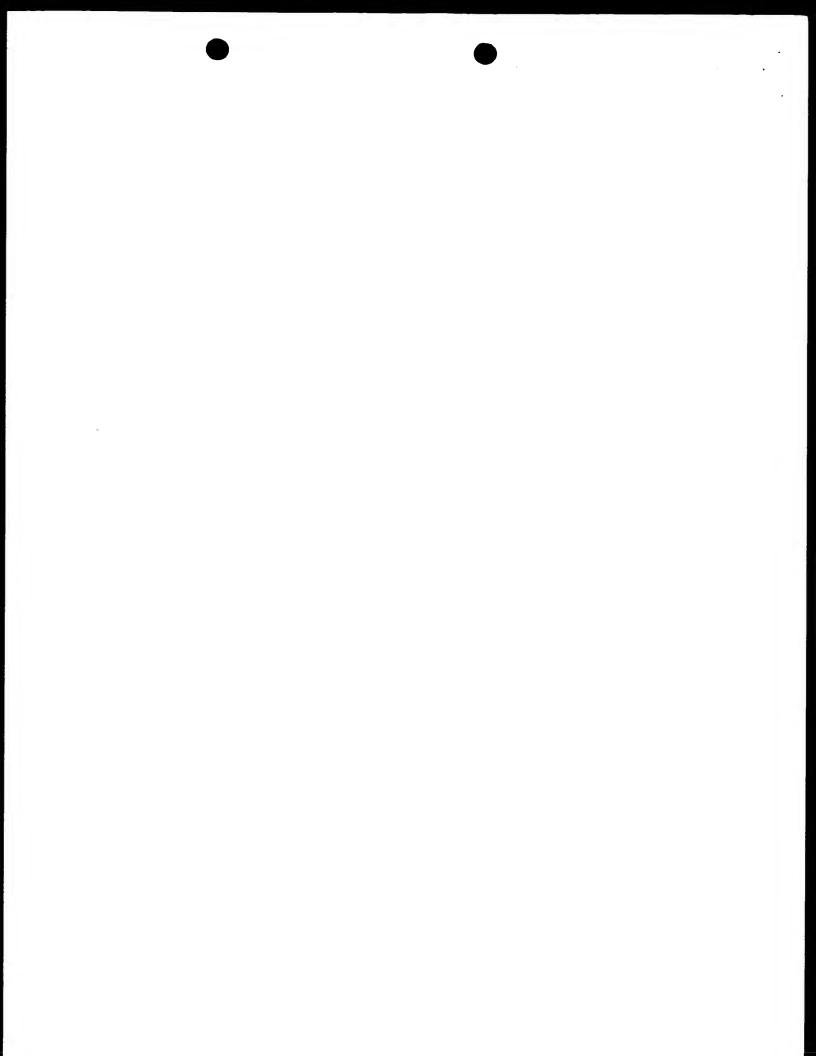
Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentlamilie
Besondere Kategorien von angegebenen Veroffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist. E" alteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist. "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mundliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht. P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist.	"T" Spatere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritatsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist. X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beansprüchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit berühend betrachtet werden. "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beansprüchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit berühend betrachtet werden. Wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist." 3." Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist.
Catum des Abschlusses der internationalen Recherche 7. Januar 1999	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 02/02/1999
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehorde Europäisches Patentamt. P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmachtigter Bediensteter Boddaert, P



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internation Aktenzeichen
PCT/EP 98/05469

C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie	Bezeichnung der Veroffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komm	enden Teile Betr Anspruch Nr
A	US 5 547 987 A (BLAND BOBBY J ET AL) 20. August 1996 siehe Zusammenfassung siehe Ansprüche	1-16
A	US 4 199 606 A (BLAND BOBBY J) 22. April 1980 siehe Zusammenfassung siehe Spalte 1, Zeile 54 - Spalte 2, Zeile 7	1-16
A	EP 0 590 856 A (BP CHEM INT LTD) 6. April 1994 in der Anmeldung erwähnt	
А	EP 0 608 975 A (BP CHEM INT LTD) 3. August 1994 in der Anmeldung erwähnt	

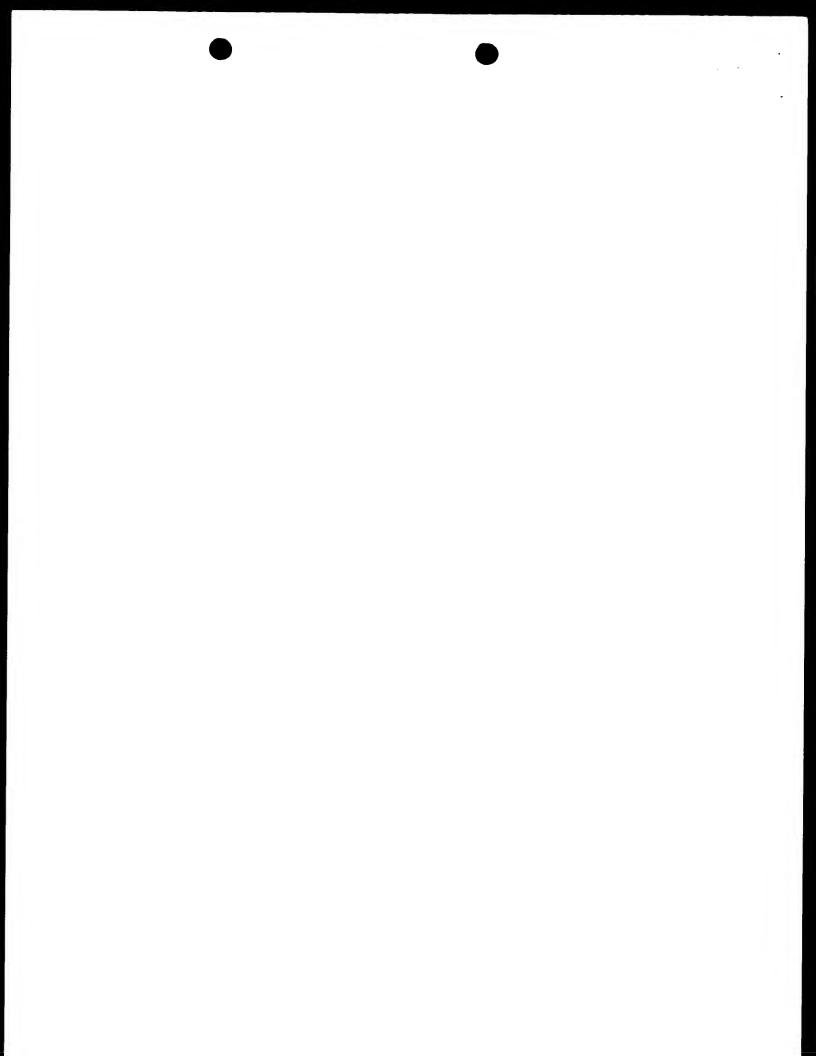


INTERNATIONALER RECHESCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selber Patentfamilie gehören

Internationa ktenzeichen
PCT/EP 98/05469

			<u> </u>		l	98/05469 T
	Recherchenberici artes Patentdoku		Datum der Veröffentlichung		itglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP	0219997	А	29-04-1987	AU CA GR IE JP JP JP	582016 B 6361486 A 1289408 A 3000535 T 58895 B 1966134 C 6097950 B 62126938 A 4824686 A	09-03-1989 16-04-1987 24-09-1991 31-07-1991 01-12-1993 25-08-1995 07-12-1994 09-06-1987 25-04-1989
FR	2368228	Α	19-05-1978	CH AT DE AT	613607 A 351347 B 2624889 A 423676 A	15-10-1979 25-07-1979 03-03-1977 15-12-1978
WO	9635337	A	14-11-1996	NO AU BG CZ DE EP ES LT PL SK	951883 A 5781696 A 102089 A 2220672 A 9703506 A 825818 T 0825818 A 2114515 T 97176 A.B 323476 A 150497 A	13-11-1996 29-11-1996 31-07-1998 14-11-1996 18-03-1998 25-06-1998 04-03-1998 01-06-1998 25-03-1998 30-03-1998 08-04-1998
US	5547987	A	20-08-1996	KEIN	IE	
US	4199606	A	22-04-1980	AR AU AU BR CA DE FR GB JP JP NL BE ZA	221220 A 518230 B 3852678 A 7805103 A 1131064 A 2833727 A 2403749 A 2005525 A,B 1118853 C 54064651 A 57008713 B 7808377 A,B, 869530 A 7805383 A	15-01-1981 17-09-1981 07-02-1980 02-05-1979 07-09-1982 05-04-1979 25-04-1979 25-04-1979 28-10-1982 24-05-1979 17-02-1982 26-03-1979 01-12-1978 26-09-1979
EP	0590856	А	06-04-1994	CA DE DE DK ES JP US	2107163 A 69305714 D 69305714 T 590856 T 2093934 T 6192166 A 5380939 A	31-03-1994 05-12-1996 20-03-1997 24-03-1997 01-01-1997 12-07-1994 10-01-1995
EP	0608975	А	03-08-1994	DE DE DK ES GR JP	69401967 D 69401967 T 608975 T 2098865 T 3022802 T 6234697 A	17-04-1997 26-06-1997 21-04-1997 01-05-1997 30-06-1997 23-08-1994



INTERNATIONALER RECHESCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selb Patentfamilie gehören.

nternationa ktenzeichen
PCT/EP 98/05469

lm Recherchenbericht	Datum der	Mitglied(er) der	Datum der
angeführtes Patentdokument	Veröffentlichung	Patentfamilie	Veröffentlichung
EP 0608975 A		US 5371287 A	06-12-1994

